Глава 12

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ОСАДКОВ, ОТОБРАННЫХ НА ГАЗОВЫХ ПРОМЫСЛАХ

Практика показала, что процесс солеобразования и солеотложения на промыслах фиксируется в разных масштабах на разных участках добычи газа (в скважинах, на забоях скважин, в технологическом оборудовании, вплоть до установок по подготовке газа, в трубопроводах при транспорте газа и углеводородного сырья). В настоящее время накоплен обширный фактический материал по составу образующихся осадков. Они представляют собой хемогенные новообразования, состоящие из смеси неорганических солей (сульфатов, карбонатов, хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, кремнезема), продуктов коррозии (сульфиды, гидроксиды, карбонаты железа), органических соединений (парафин, тяжелые углеводороды), а также пород, представляющих продукты механического разрушения пласта.

Доказано, что основной поставщик для образования неорганических солей (карбонаты, сульфаты, хлориды) – это подземная вода, выносимая вместе с газом при разработке месторождений. Катализатором солеотложения при этом являются технические жидкости и ингибиторы различного состава и назначения, несовместимые с выносимыми водами.

Исследование процессов солеобразования подразумевает обязательный химический анализ солей или солевой составляющей породы.

12.1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА ОСАДКОВ

Исследование осадков подразумевает обязательный химический анализ формирующих его состав солей. К основным солям относятся соединения растворимые в воде или разбавленной соляной кислоте. К несолевым компонентам осадка относятся глинистые минералы, силикаты, алюмосиликаты, кварц.

Проведение определения солевого состава осадка произво-

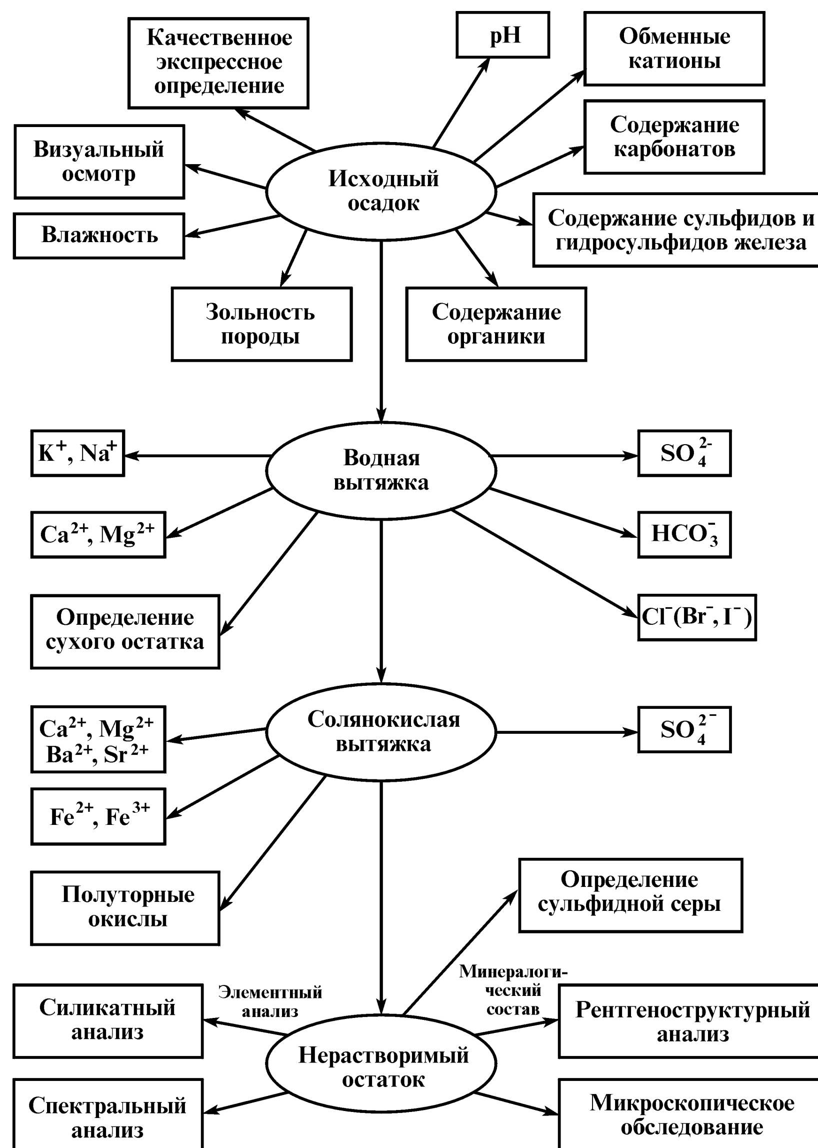


Рис. 12.1. Схема анализа осадка

дится по схеме (см. рис. 12.1) и состоит из следующих операций:

Визуальный осмотр осадка, определение pH.

Определение влажности (содержания воды).

Определение содержания углекислоты, карбонатного и бикарбонатного ионов.

Определение количества сульфидов и гидросульфидов железа.

Определение содержания и состава органического вещества.

Определение зольности породы.

Определение состава обменных (поглощенных) катионов и суммарной емкости поглощения.

Приготовление водных вытяжек с последующим определением в них следующих ионов: калия, натрия, кальция, магния, хлора (иногда брома, йода, аммония и пр.), сульфатов, бикарбонатов.

Приготовление солянокислых вытяжек и определение в них содержаний железа (двух- и трехвалентного), кальция, магния, сульфатов, (при необходимости, стронция, бария) полуторных окислов.

Определение содержания нерастворимых в HCl частиц (терригенных). При необходимости определяют элементный состав породы методами силикатного или спектрального анализов и методом атомной абсорбции и минералогии породы (рентгено-структурное, термометрическое, микроскопическое и другие виды исследований).

При подготовке осадка к анализу его следует измельчить. При этом недопустимо проводить тонкое измельчение частиц, так как основная часть солей, входящих в состав осадка, гигроскопична. Тонкое измельчение пробы может существенно изменить солевой состав: вызвать или потерю части кристаллизационной воды, или, наоборот, увлажнение при наличии гигроскопических солей. Чем однороднее порода, тем более грубым может быть ее измельчение. Нельзя допускать отбрасывание недоистертых частиц.

Необходимо предохранять пробу от возможного окисления.

В случае, если поступающие на анализ осадки при визуальном осмотре представляют черно-бурую влажную массу, которая при стоянии приобретает рыжий цвет, следует предположить присутствие в ней сульфидов железа. В результате окисления кислородом воздуха сульфидов происходит реакция по схеме



$$4FeS + 9O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4.$$

При нагревании эта соль разлагается с образованием оксида железа, серной кислоты и серного ангидрида $2Fe(OH)SO_4 = Fe_2O_3 + H_2SO_4 + SO_3$, поэтому пробу осадка отбирают в герметично закрывающуюся емкость.

Перед началом работ открывают емкость с осадком, удаляют верхний слой, тщательно перемешивают весь осадок и одновременно отбирают навески на все требуемые виды анализа.

КАЧЕСТВЕННОЕ ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Органический растворитель: бензол, хлороформ, гексан и др.

Кислота соляная HCl, растворы 40 г/дм^3, 150 г/дм^3, 250 г/дм^3. Соответственно 9,5 см^3, 35 см^3 и 58 см^3 кислоты (плотность – 1,19 г/см^3) наливают в цилиндр с 20–30 см^3 воды. Объемы растворов доводят до 100 см^3.

Барий хлористый $BaCl_2$, раствор 100 г/дм^3. 10 г соли растворяют в воде, объем раствора доводят до 100 см^2.

Проведение анализа

Состав осадков определяют в следующем порядке.

Визуальный осмотр осадка. Обращают внимание на цвет и структуру осадков. Плотный осадок с длинными кристаллами перламутрового отлива – это гипс. Темноокрашенные осадки обрабатывают органическим растворителем. Если темный или коричневый цвет размельченного осадка сохраняется, то в его составе могут присутствовать сульфиды железа или (и) оксиды и гидроксиды железа.

Реакция со слабой кислотой HCl (40 г/дм^3). Легкое растворение осадка с выделением пузырьков газа однозначно указывает на наличие в осадке карбоната кальция ($CaCO_3$).

Реакция более концентрированной кислотой HCl (150 г/дм^3). Осадок, не растворяющийся в слабой кислоте, обрабатывается более концентрированным раствором кислоты (150 г/дм^3). При этом темноокрашенный осадок постепенно растворяется, выделяется сероводород (характерный запах и реакция на свинцовую бумагу) – это сульфид железа.

Остаток растирают в порошок и вновь обрабатывают раствором соляной кислоты (250 г/дм^3). Если порошок слабо растворяется без выделения пузырьков, а при добавлении к нему раствора $BaCl_2$ (100 г/дм^3) образуется белый осадок или

раствор становится мутным, то в осадке присутствует гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Растворимые в кислоте осадки – это сульфаты бария и стронция, кремнезем, порода. Их черный или бурый цвет обусловлен наличием оксидов железа, окрашивающих соляную кислоту в желтый цвет.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ОСАДКА

Навеску осадка 10±0,1 г взвешивают на технических весах в стакане на 50 $см^3$, прибавляют 25 $см^3$ дистиллированной воды (соотношение осадок : вода – 1:2,5). Хорошо перемешивают с помощью мешалки в течение 1 мин и, в полученную суспензию, погружают электроды pH-метра. Показания прибора снимают через 1,5 мин. Расхождения между параллельными определениями 0,2 ед. pH.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

О содержании воды обычно судят по убыли в весе при нагревании осадка. Однако этот простой метод определения воды может давать ошибочные цифры, если в пробе присутствуют вещества, разлагающиеся при нагревании с образованием летучих соединений.

Проведение анализа

Фарфоровый тигель доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С, охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием, взвешивают. В тигель помещают ~1–2 г анализируемого осадка, взвешивают и далее проводят те же операции, что и с пустым тиглем.

Образец считают доведенным до постоянной массы, если расхождения между двумя последующими взвешиваниями не превышают 0,001 г. Затем тигель закрывают крышкой и ставят в холодный муфель, где осторожно постепенно поднимают температуру до 500 °С (красное каление), после охлаждения в эксикаторе тигель взвешивают. Разница в весе в этом случае определяет содержание воды в соли.

Обработка результатов

Влажность рассчитывают с точностью до сотых процента, а окончательный результат округляют до десятых долей:

$$X = (a - b) \cdot 100 / (a - c),$$

где a – масса чашки с влажным образцом, г; b – масса чашки с высушенным и доведенным до постоянной массы образцом, г; c – масса пустой чашки, г.

Пример. Масса пустой чашки c = 63,84 г; масса чашки с влажной навеской a = 64,43 г; масса чашки с высушенной навеской b = 64,12 г.

$$X = (64{,}43 - 64{,}12) \cdot 100 / (64{,}43 - 63{,}84) = 52{,}5\ \%.$$

С учетом величины влажности производят пересчет содержания всех идентифицированных компонентов во взятых образцах на сухое вещество P:

$$P = (100 - X)\ \%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ И ГИДРОСУЛЬФИДОВ

При взаимодействии осадка с соляной кислотой (250 г/дм^3), сопровождающимся выделением сероводорода (характерный запах и реакция на свинцовую бумагу), производят количественное определение сульфидов и гидросульфидов. Допустимо использование нескольких методов.

а) Метод изометрического титрования

Реактивы. Используют те же реактивы, что и при определении сульфидов и гидросульфидов в воде.

Кислота соляная HCl, раствор 250 г/дм^3. К небольшому объему воды (~30 см^3) добавляют 58 см^3 кислоты (плотность – 1,19 г/см^3) и объем доводят до 100 см^3.

Проведение анализа

На аналитических или торсионных весах взвешивают ~1 см^2 кальки, на него помещают осадок ~0,05 ÷ 0,15 г и все это помещают в коническую колбу. Добавляют 20 см^3 0,1 или 0,01 н раствора йода (в зависимости от концентрации сульфидов в осадке), 10 см^3 соляной кислоты (250 г/дм^3), оставляют в темном месте на 3 мин и титруют, соответственно 0,1 или 0,01 н раствором серноватокислотного натрия, добавляя несколько капель крахмала в конце титрования. Определение проводят 2–3 раза с разными навесками до получения сопоставимых результатов.

Одновременно выполняют холостое определение с набором применяемых реактивов.

Обработка результатов

Массовую концентрацию (H_2S + HS) в осадке X (в %), рассчитывают по формуле

$$X = (a - b) \cdot \text{н} \cdot 17 \cdot 100 \cdot K / m,$$

где a – объем натрия серноватокислого, пошедшего на титрование холостой пробы, см^3; b – объем натрия серноватокислого, израсходованного при титровании взятой навески, см^3; н – нормальность раствора натрия тиосульфата; 17 – эквивалентная масса сероводорода, мг; K – поправочный коэффициент нормальности раствора $Na_2S_2O_3$; m – масса навески в пересчете на сухой осадок, мг.

Пример. Влажность осадка – 52 %; сухое вещество – 48 %; навеска влажного осадка – 0,150 г; в пересчете на сухое вещество – 0,150 · 0,48 = 0,072 г = 72 мг; на титрование пошло 16,8 см^3 раствора 0,1 н $Na_2S_2O_3$; на титрование холостой пробы – 19,8 см^3; K = 1.

$$X = (19{,}8 - 16{,}8) \cdot 0{,}1 \cdot 1 \cdot 17 \cdot 100 / 72 = 7{,}08\ \%.$$

б) Весовой (гравиметрический метод)

Метод основан на реакциях окисления сульфидной серы в сульфатную:



$$S^{2-} + 8HNO_3 = SO_4^{2-} + 8NO_2 + 4H_2O$$

и последующем количественном определении сульфатной серы.

Реактивы. Царская водка – 1 часть азотной кислоты HNO_3 (плотность – 1,41) и три части соляной кислоты HCl (плотность – 1,19), хранить под тягой в склянке с притертой пробкой. Соляная кислота – 10 %. 241 мл концентрированной соляной кислоты (плотность – 1,19) доводят дистиллированной водой до 1 дм^3.

Хлористый барий – 10 %. 100 г $BaCl_2$ растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.

Проведение анализа

Навеску осадка (1–2 г) помещают в фарфоровую чашку, накрывают стеклом и обрабатывают царской водкой – при слабом подогревании, чтобы достигнуть полного окисления сульфидной серы в сульфатную.

Кислый раствор выпаривают досуха, осадок смачивают HCl, заливают горячей водой и фильтруют.

В солянокислом растворе весовым методом (см. определение в воде) определяют общее содержание серы в виде сульфат-иона.

Обработка результатов

Общее содержание серы в виде SO_4^{2-} в вес. %, вычисляют по формуле:

$$X_{SO_4^{2-}} = \frac{(a-b)\cdot 0,4114\cdot V_1\cdot 100}{m\cdot V},$$

где a – вес осадка $BaSO_4$, г; b – вес осадка в глухом опыте, г; 0,4114 – коэффициент пересчета $BaSO_4$ на SO_4^{2-}; V_1 – объем солянокислого раствора, см^3; V – объем пипетки, см^3; m – навеска, г.

Из полученного результата вычитают процентное содержание сульфат-иона, определенного в солянокислой вытяжке.

Разность, представляющую процентное содержание сульфат-иона, образовавшегося за счет окисления сульфидной серы, пересчитывают на S^{2-}. Коэффициент пересчета с SO_4^{2-} на S^{2-} равен 0,3338.

Возможно проводить определение сульфидного иона из нерастворимого в соляной кислоте остатка. Определение проводят весовым методом, как это описано выше.

Содержание сульфидной серы в нерастворимом в кислоте остатке (в вес. %) вычисляют по формуле:

$$X_{S^{2-}} = \frac{a\cdot 0,1374\cdot 100}{m},$$

где a – вес осадка $BaSO_4$, г; 0,1374 – коэффициент пересчета с $BaSO_4$ на S^{2-}; m – навеска нерастворимого остатка, взятая на определение S^{2-}, г.

Чтобы получить содержание S^{2-} в пробе, вычисленный результат нужно умножить на процентное содержание нерастворимого остатка и разделить на 100.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ. (ЗОЛЬНОСТЬ ОСАДКА)

Главной целью определения потери в весе при прокаливании осадка является установление содержания в породе $C_{орг}$, S, H_2O.

При сложном составе осадка найденная величина потери при прокаливании является итогом разнообразных химических реакций. Расшифровка слагаемых “потери при прокаливании” в этом случае достаточно сложна.

В ходе прокаливания из осадка отгоняется вода, содержащаяся в различных формах, улетучивается CO_2 при разложении карбонатов, происходит сгорание органического вещества, из пирита образуется закись-окись железа с потерей серы в форме SO_3, закись железа присоединяет кислород воздуха, окисляясь до закиси-окиси.

При высокой температуре происходит частичная потеря трехокиси серы сульфатом кальция и улетучивание хлоридов.

Определение “потери при прокаливании”, в случае значительного содержания хлоридов, проводить вообще не следует.

Потеря сульфидной серы, сгорающей при прокаливании пробы, частично компенсируется присоединением кислорода, окисляющего железо, которое было связано с сульфидной серой до окиси.

Потеря, обусловленная сгоранием органического вещества, не поддается учету. Приближенно ее можно установить, произведя определение суммарного содержания углерода в пробе (используя стандартную методику).

Если определено содержание закиси железа FeO из отдельной навески пробы, то можно учесть изменение веса за счет окисления закиси железа. Но эта поправка незначительна, и ею можно пренебречь. При проведении определения необходимо учитывать возможный состав пробы.

Разложение карбонатов требует высокой температуры (температура диссоциаций $MgCO_3$ – 550 °С; $CaCO_3$ – 850–900 °С), так же, как и обезвоживание минералов, входящих в состав глин.

Начинать прокаливание следует при невысокой температуре и повышать ее постепенно, чтобы избежать потерь анализируемого вещества из-за бурного выделения CO_2. Особенно это относится к пробам с высоким содержанием Mg^{2+}, карбонат которого разлагается при сравнительно невысокой температуре. Для расчета содержания воды по величине потери при прокаливании в карбонатных и глинистых породах требуется знать содержание CO_2 и сульфидной серы, определенных из отдельных навесок.

Проведение анализа

Навеску осадка в 1 г помещают в прокаленный фарфоровый тигель с крышкой и ведут прокаливание до постоянного веса сначала с закрытой крышкой, потом с открытой, начиная с 600 °С и, доводя ее постепенно до требуемой для данной анализируемой соли. Первое прокаливание ведут в течение 30–40 мин, повторное нужно сократить до 15–20 мин.

Обработка результатов

Убыль в весе, умноженная на 100 и деленная на навеску, дает процент потери при прокаливании:

$$П = \frac{(a - b) \cdot 100}{m},$$

где a – вес тигля с осадком, г; b – вес пустого тигля, г; m – навеска осадка, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

а) Экспрессное определение

Определение выполняется люминесцентно-битуминологическим методом.

Аппаратура. Кварцевая лампа (стационарная или переносная), запасные горелки ПРК-4, фильтры Вуда (максимум пропускания 3600 Å), пробирки, хлороформ, нефть.

Таблица 12.1

Характеристика эталонных растворов

Номер эталона	Масса нефти в 1 см^3 эталона, г
1	0,000000626
2	0,00000125
3	0,0000025
4	0,000005
5	0,00001
6	0,00002
7	0,00004
8	0,00008
9	0,00016
10	0,000312
11	0,000626
12	0,00125
13	0,0025
14	0,005
15	0,01

Шкала эталонов. Готовят из нефти в нелюминесцирующем хлороформе. На аналитических весах берут навеску нефти 0,5 г, которую разбавляют 50 $см^3$ хлороформа; 1 $см^3$ этого раствора содержит 0,5 : 50 = 0,01 г нефти; 5 $см^3$ этого раствора ($0{,}01 \cdot 5 = 0{,}05$ г) наливают в пробирку и принимают за эталон № 15.

Все предыдущие эталоны до № 1 получают путем разбавления вдвое каждого последующего эталона. Так, для получения эталона № 14 берут 5 $см^3$ эталона № 15, добавляют 5 $см^3$ хлороформа, хорошо взбалтывают и отбирают в пробирку 5 $см^3$.

К оставшимся 5 $см^3$ эталона № 14 доливают 5 $см^3$ хлороформа – получается эталон № 13 и т.д.

Пробирки запаивают и хранят в темном месте.

Количественное содержание нефти в эталонах приведено в табл. 12.1.

Проведение анализа

1 г воздушно-сухого осадка помещают в пробирку, наливают 10 $см^3$ хлороформа, взбалтывают в течение 2 мин и оставляют на сутки в темном месте. После этого под люминесцентной лампой определяют интенсивность свечения, сравнивая со шкалой эталонов. При большой концентрации органических соединений наступает концентрационное тушение. В этом случае берут меньшую навеску осадка или разбавляют экстракт.

Обработка результатов

Массовую концентрацию органической составляющей в осадке X (в %) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot V \cdot 100 / b,$$

где a – масса нефти в 1 $см^3$ эталона, г; V – объем экстракта, $см^3$; b – навеска осадка, г.

Пример. Навеска осадка b = 1 г; объем экстракта V = = 10 $см^3$; интенсивность свечения соответствует 6 эталону в табл. 12.1; 1 $см^3$ этого эталона содержит 0,00002 г нефти,

$$X = 0{,}00002 \cdot 10 \cdot 100 / 1 = 0{,}02\ \%.$$

б) Весовое определение

Для получения полной характеристики органической составляющей осадка применяют весовое определение.

Реактивы. Хлороформ, перегнанный, не люминесцирующий.

Проведение анализа

Навеску осадка 1–10 г экстрагируют несколько раз ~10 см^3 хлороформа до получения бесцветного экстракта. Все экстракты фильтруют через предварительно промытый хлороформом, беззольный фильтр (синяя лента) в сухую колбу вместимостью 100 см^3, предварительно доведенную до постоянной массы в сушильном шкафу.

Фильтр промывают хлороформом до отсутствия желтых ореолов на краях. Колбу подсоединяют к прибору для перегонки и отгоняют хлороформ на водяной бане при t ~60 °С.

После отгона растворителя, колбу тщательно вытирают. Если на наружной поверхности колбы образовались отложения солей, их удаляют слабым раствором соляной кислоты, затем водой.

По окончании отгона следы растворителя выдувают грушей через стеклянную трубочку, которую опускают в колбу. При этом трубка не должна касаться ни стенок колбы, ни экстракта. После этого колбу выдерживают в течение 30 мин в сушильном шкафу при $t = 50 \div 60$ °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают до постоянной массы на аналитических весах. Пустую колбу доводят до постоянного веса в тех же условиях.

Обработка результатов

Содержание органических компонентов в пересчете на сухое вещество X (в %) рассчитывают по формуле

$$X = (a - b) \cdot 100 / m,$$

где a – масса колбы с извлеченными органическими компонентами, г; b – масса пустой колбы, г; m – навеска воздушно-сухого осадка, г.

Качественную характеристику органического вещества осадка можно получить при применении метода ИК-спектроскопии.

Пример. Навеска осадка m = 5 г; масса колбы с органическими компонентами a = 80,4455 г; масса пустой колбы b = = 80,3543 г.

$$X = (80{,}4455 - 80{,}3543) \cdot 100 / 5 = 1{,}82\ \%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В основу анализа положено разделение органического вещества, полученного при весовом определении, на асфальтены и мальту (масла и смолы).

Аппаратура. Электроплитка с закрытым обогревом, водяная баня, аппарат Сокслета, колбы с нормальными шлифами на 250–500 дм^3, прибор для перегонки органических растворителей, колонки под вакуумом.

Реактивы. Эфир петролейный, фракция 40–60 °С; бензол; спирт этиловый; спиртобензол 1:1, 1:2; силикагель АСК, специально подготовленный к анализу; фильтровальная бумага; вата, проэкстрагированные в аппарате Сокслета.

Реактивы (кроме спирта) должны быть обезвожены (выдерживаются над хлористым кальцием 24 ч), не должны люминесцировать в ультрафиолетовом свете.

Подготовка силикагеля к анализу. Силикагель АСК измельчают в ступке, просеивают через сито 0,2–0,3 мм, экстрагируют в аппарате Сокслета спиртобензолом (1:2) для удаления органических примесей в течение 8–15 ч. Высушенный от растворителя на воздухе или в вытяжном шкафу силикагель обрабатывают горячей дистиллированной водой несколько раз (декантацией), кипятят с водой 30 мин, сушат в шкафу, затем прокаливают при 200–240 °С в течение 3 ч.

Приготовленный к анализу силикагель, хранят в банке с притертой пробкой.

Подготовка колонки (рис. 12.2). В нижнюю часть колонок *А* и *Б* помещают ватные тампоны из проэкстрагированной в органичес-

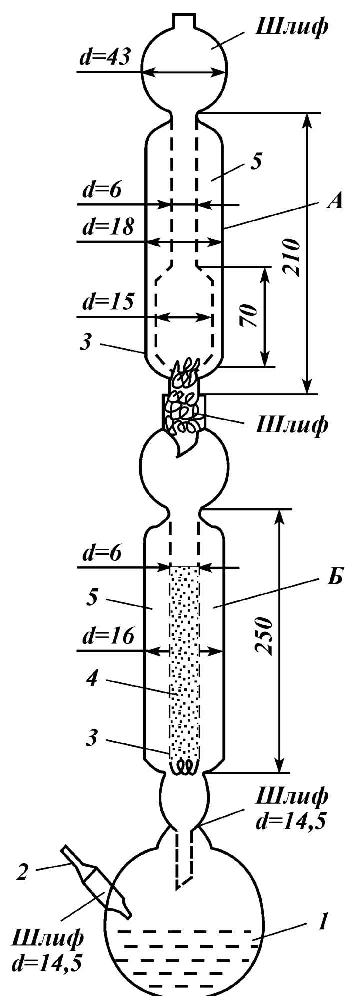


Рис. 12.2. Разъемная колонка для определения группового состава битумоида в навесках 0,015–0,050 г:
А – колонка без отмывки асфальтенов от масел и смол; *Б* – колонка для разделения мальтеновой фракции на масла и смолы; *1* – колба-приемник; *2* – насадка для подключения вакуума; *3* – ватные тампоны; *4* – силикагель; *5* – воздушные рубашки

ком растворителе ваты. В колонку *Б* насыпают силикагель при постоянном постукивании, чем достигается наиболее плотное заполнение и эффективное разделение углеводородов. Отношение массы силикагеля к массе анализируемой навески 30:1. Сверху силикагель перекрывают небольшим ватным тампоном.

Колонка *А* служит для отделения асфальтена, колонка *Б* – для разделения мальты на масла и смолы.

Проведение анализа

Навеску органического вещества 0,015–0,05 г отвешивают на аналитических весах и переносят в круглодонную колбу с небольшим количеством бензола (2–5 $см^3$). Затем порциями вносят петролейный эфир в 40-кратном количестве к объему бензольного раствора. Содержимое несколько раз встряхивают (круговым движением) и ставят в темное место на 10–12 ч.

В подготовленную к анализу колонку пропускают небольшое количество петролейного эфира, температура которого 40–60 °С, для удаления “теплоты смачивания”. Содержимое колбы с выпавшим осадком переносят в колонку *А*. При этом асфальтены осаждаются на ватном тампоне колонки *А*, а раствор мальты поступает в колонку *Б* и разделяется на силикагеле на масла и смолы.

Анализ проводят под небольшим вакуумом, создаваемым водоструйным насосом. От раствора мальты асфальтены отмывают петролейным эфиром до его обесцвечивания, затем пропускают еще 100 $см^3$ эфира. Масла вместе с петролейным эфиром собирают в колбе, смолы остаются на силикагеле. Асфальтены в колонке *А* растворяют хлороформом или спиртобензолом в ту же колбу, в которой производилось их осаждение. Смолы из колонки *Б* десорбируют спиртобензолом.

Контроль за полнотой отбора каждой фракции осуществляют по исчезновению окраски элюента и отсутствию люминесценции.

Из полученных фракций масел, смол и асфальтенов отгоняют растворители (лучше под вакуумом), переносят их в доведенные до постоянной массы стаканчики, выдерживают в эксикаторе, взвешивают, доводят до постоянной массы.

Обработка результатов

Массовую концентрацию масел, смол, асфальтенов X (в %) рассчитывают по формуле

$$X = (a - b) \cdot 100 / m,$$

где a – масса стаканчика с навеской углеводородов, г; b – масса пустого стаканчика, г; m – масса навески органического вещества, взятая на анализ, г.

Пример. Навеска органического вещества m = 0,05 г; масса стаканчика с навеской масел a = 5,5204 г; масса пустого стаканчика b = 5,4894 г; массовая концентрация масел в органическом веществе

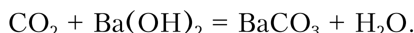
$$X = (5{,}5204 - 5{,}4894) \cdot 100 / 0{,}05 = 62 \%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТОВ

Определение проводят из отдельной навески осадка или из осадка после приготовления водной вытяжки. Во втором случае в водную вытяжку переходит карбонат натрия, а малорастворимые карбонаты щелочноземельных металлов остаются в осадке.

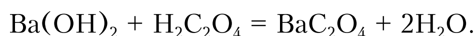
Карбонатный ион в пробах, содержащих нерастворимые в воде карбонатные минералы, определяются в виде CO_2 по методу Фрезениуса, который имеет несколько модификаций. Предлагаем объемный вариант.

Сущность метода. Объемный метод определения CO_2 основан на разложении соляной кислотой пробы, содержащей карбонатные минералы, и поглощении выделившегося углекислого газа отмеренным объемом титрованного раствора едкого бария:



$$CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + H_2O.$$

Гидрат окиси бария количественно связывает выделившуюся двуокись углерода в нерастворимую соль – карбонат бария. Непрореагировавший избыток едкого барита оттитровывают раствором щавелевой кислоты



$$Ba(OH)_2 + H_2C_2O_4 = BaC_2O_4 + 2H_2O.$$

Количественному определению CO_2 следует предпосылать качественное опробование анализируемого материала на присутствие в нем карбонатов.

Качественное опробование. Измельченную в порошок навеску помещают в небольшую пробирку, прибавляют прокипяченную воду, нагревают до удаления воздуха и затем осторожно добавляют из пипетки разбавленную соляную кислоту. В присутствии кальцита пузырьки CO_2 выделяются сразу же; в присутствии доломита или магнезита выделение газа начина-

ется при нагревании. Если и при нагревании углекислый газ не выделяется, то карбонаты отсутствуют.

По интенсивности выделения пузырьков углекислого газа можно ориентировочно судить о содержании карбонатов в пробе.

Реактивы. Едкий барий, раствор. Растворяют 23 г $Ba(OH)_2$ в 2,5 $дм^3$ дистиллированной воды, сосуд плотно закрывают пробкой и дают раствору отстояться до тех пор, пока он не станет прозрачным. После этого осторожно переливают его через сифон в бутыль, которую плотно закрывают пробкой с двумя отверстиями. Через одно отверстие проходит длинная трубка-сифон, соединяющая бутыль с бюреткой; через другое – короткая трубка, которая соединяет бутыль со склянкой с раствором едкого натра, служащего для поглощения CO_2 из поступающего в бутыль воздуха.

Щавелевая кислота. Растворяют 2,864 г щавелевой кислоты в 1 $дм^3$ дистиллированной воды; 1 $см^3$ раствора отвечает 1 мг CO_2.

Установка для определения CO_2 (рис. 12.3) состоит из реакционной колбы *1* вместимостью 100 $см^3$, снабженной холодильником *2*. В холодильник вставлена капельная воронка *3* с оттянутым концом, доходящим почти до дна реакционной колбы. Газ, выделившийся из навески, просасывается аспиратором *4*, стоящим на конце установки, через систему дрекселей с раствором поглотителя. Для поглощения CO_2 ставят четыре дрекселя *5, 6, 7, 8* с раствором едкого бария. Воздух, поступающий в прибор, освобождается от собственного углекислого

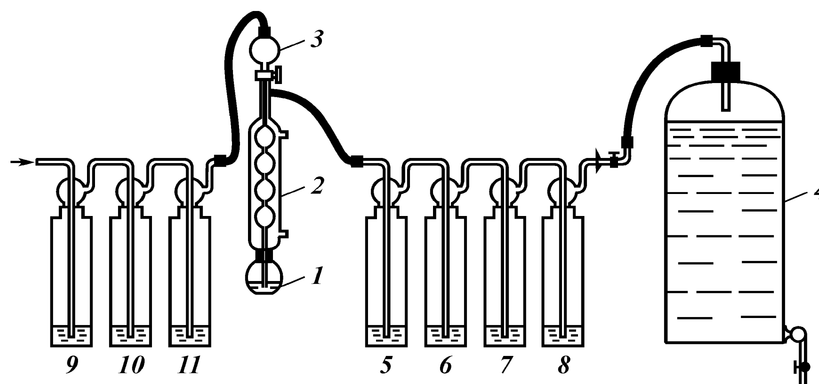


Рис. 12.3. Установка для определения содержания CO_2 объемным методом

газа при прохождении через три дрекселя *9, 10, 11* с раствором едкого натра. Стеклянные трубки всех дрекселей соединены встык эластичной резиновой трубкой.

Прибор перед использованием должен быть проверен в собранном виде на герметичность. Для этого наливают в реакционную колбу 50 см^3 дистиллированной воды, в дрексели *5, 6, 7, 8* по 25 см^3 раствора едкого бария и, включив аспиратор, просасывают воздух в течение 15–20 мин. Если раствор едкого бария остался прозрачным, без видимой мути, прибор пригоден для работы. В противном случае нужно тщательно осмотреть и смазать шлифы дрекселей, краник капельной воронки и проверить все соединительные трубки.

Для определения больших количеств CO_2 данный метод не пригоден.

Выполнение определения. Величина навески выбирается в зависимости от содержания карбонатов в породе, т.е. от ожидаемого количества CO_2. При CO_2 ~0,1 % навеска породы 3–5 г; при CO_2 ~1,0 % – 0,5 г; при CO_2 ~2–5 % – 0,2–0,3 г.

Навеску помещают в чистую реакционную колбу прибора. В дрексели *5, 6, 7, 8* вносят по 25 см^3 раствора едкого бария, отмеренного бюреткой. Колбу соединяют с холодильником. В капельную воронку вливают 40 см^3 5%-ного раствора HCl, который выпускают через кран воронки по каплям в колбу с навеской. Кран у последнего дрекселя должен быть открытым. Когда вся кислота вылита, кран капельной воронки закрывают и начинают медленно нагревать содержимое колбы до кипения, которое продолжается 10–15 мин, после чего в момент прекращения прохождения пузырьков газа через поглотители быстро включают аспиратор, открыв при этом кран капельной воронки. В течение 30 мин – 1 ч воздух, свободный от углекислого газа, просасывают через систему поглотителей равномерно со скоростью 1–2 пузырька в 1 с. В последнем дрекселе раствор едкого бария должен оставаться прозрачным, что служит контролем полноты поглощения CO_2 реагентом в первых трех дрекселях.

После выполнения указанных операций поглощение CO_2 можно считать законченным. Тогда первый дрексель отключают, небольшим количеством воды быстро смывают раствор с внутренней трубки, добавляют индикатор фенолфталеин и закрывают дрексель пробкой с отверстием. Через отверстие в пробке пропускают конец бюретки с титрованным раствором щавелевой кислоты и оттитровывают не вступивший в реакцию едкий барий (до первого момента исчезновения окраски индикатора). Точно таким же образом титруют растворы и в

трех дрекселях, где образовался осадок карбоната или хотя бы раствор едкого бария помутнел.

Весьма удобно пользоваться раствором щавелевой кислоты, 1 см^3 которого соответствует 1 мг CO_2, что облегчает вычисление результатов. В этом случае количество, уловленное раствором бария, легко определить по разности между объемом a раствора щавелевой кислоты, эквивалентного взятому раствору едкого бария (находят по соотношению растворов), и тем его объемом b, который действительно затрачен на титрование. Численное значение $(a - b)$ будет равно количеству миллиграммов CO_2 в навеске породы. Разделив найденное количество на 1000 и на вес навески и умножив на 100, получают содержание CO_2 в весовых процентах. Если раствор щавелевой кислоты имеет иной титр, то надо ввести необходимую поправку.

Рассчитывают содержание двуокиси углерода (в вес. %) (X_{CO_2}) по формуле

$$X_{CO_2} = \frac{(a-b)T \cdot 100}{1000m},$$

где a – объем раствора щавелевой кислоты, эквивалентного взятому раствору едкого барита, см^3; b – объем раствора щавелевой кислоты, израсходованного на титрование, см^3; T – титр раствора щавелевой кислоты, выраженный в CO_2, мг/см^3; m – навеска породы.

Для пересчета CO_2 на CO_3^{2-} полученный результат умножают на коэффициент 1,3635.

Пример. Для определения взята навеска породы 0,3504 г. На титрование избытка едкого бария пошло раствора щавелевой кислоты (см^3): в дрекселе *5* – 26,70, в дрекселе *6* – 28,90, в дрекселе *7* – 30,10. Всего – 85,70.

Предварительно было установлено, что на титрование 25 см^3 раствора едкого бария идет 31,5 см^3 раствора щавелевой кислоты. На нейтрализацию едкого бария в трех дрекселях (по 25 см^3 в каждом) пошло бы $31{,}5 \cdot 3 = 94{,}5$ см^3 раствора щавелевой кислоты (a). В нашем примере на титрование избытка едкого бария израсходовано 85,70 см^3 раствора щавелевой кислоты (b). Разница в объемах $(a-b)$ будет $94{,}50 - 85{,}70 = 8{,}80$ см^3.

Если 1 см^3 щавелевой кислоты отвечает 1 мг CO_2, то в навеске 0,3504 содержится 8,8 мг CO_2, или 0,0088 г, что в пересчете на весовые проценты CO_2 составляет

$$X_{CO_2} = \frac{0{,}0088 \cdot 10}{0{,}3504} = 2{,}51\ \%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ОБМЕННЫХ (ПОГЛОЩЕННЫХ) КАТИОНОВ

Изучение состава поглощенных катионов в осадочных породах является сложной задачей, так как до сих пор не разработан достаточно надежный метод их определения. Способы определения обменных катионов основаны на их вытеснении из породы (или почвы) растворами солей. Полнота и скорость вытеснения зависят от вида иона-вытеснителя, концентрации его в растворе и pH раствора. Для вытеснения обменных катионов используется ион NH_4^+, обладающий наибольшей энергией поглощения, в виде соли хлористого аммония (NH_4Cl).

Методические трудности при определении состава поглощенных катионов обусловлены присутствием в породе:

1) легкорастворимых солей;

2) труднорастворимых солей (карбонатов и сульфатов), которые в различной степени растворяются в применяемых реактивах-вытеснителях и в результате искажают действительное содержание обменных катионов.

Исключение влияния водорастворимых солей осуществляется различными путями.

В одной группе методов, в которых экстрагирующий раствор полностью растворяет водорастворимые соли, предусматривается внесение поправки на их содержание – из общего содержания иона в экстрагирующем растворе вычитается количество этого иона в вытяжке для определения водорастворимых солей. Однако при приготовлении водных вытяжек взаимодействие породы с водой вызывает переход в раствор не только легкорастворимых солей, но также способствует частично развитию обменных процессов между поглощенными ионами и водой, что ведет к уменьшению поглощенного комплекса. Причем в водную вытяжку переходят, в первую очередь, одновалентные ионы.

Меньшее искажение в составе водорастворимых солей и обменных катионов дает водно-спиртовая вытяжка. В этом случае в качестве растворителя берут 60 или 70 % этиловый спирт, который, будучи неполярной жидкостью, мало воздействует на породу и практически не растворяет гипс и карбонаты кальция.

Трудности определения состава поглощенных катионов в породах, содержащих примесь сульфатов и карбонатов щелочноземельных металлов, связаны с тем, что применяемые реактивы-вытеснители поглощенных катионов в большей или меньшей степени растворяют эти соли. Возникает сложная

задача по разграничению Ca и Mg, перешедших в раствор за счет растворения карбонатов и сульфатов, и обменных Ca и Mg. Поэтому при проведении работ по определению состава обменного комплекса пород рекомендуется использовать различные методы в зависимости от карбонатности и загипсованности пород.

Реактивы. Аммоний хлористый NH_4Cl, 0,1 н раствор.

Спирт этиловый, 70 %. К 730 см^3 96 % этанола прибавить 270 см^3 дистиллированной воды.

Реактив Пфеффера – 0,1 н раствор NH_4Cl растворить в 270 см^3 дистиллированной воды и к полученному раствору прибавить 730 см^3 96 % этилового спирта. Для получения pH = = 7 к реактиву добавляют по каплям концентрированный NH_4Cl и контролируют pH по бром-тимол синему. При pH = 7 окраска индикатора становится зеленой.

Концентрированная соляная кислота (HCl).

Приблизительно 0,02 н раствор $HgNO_3$.

Раствор $BaCl_2$.

Проведение определения

а) Метод Гедройца

Навеску 1–2 г осадка (породы) заливают 1 н раствором NH_4Cl в соотношении 1:50, встряхивают в течение получаса и затем оставляют на сутки. После отфильтровывания осадок обрабатывают раствором NH_4Cl до отрицательной реакции на Ca^{2+}. Объем фильтрата в колбе доводят до 500 см^3. В фильтрате обычными методами определяли катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+.

Для пород с повышенной карбонатностью лучше использовать метод Пфеффера. Вытесняющим раствором при этом является 0,1 н раствор NH_4Cl в 70 % этиловом спирте с pH = 7.

б) Метод Пфеффера[1]

Метод включает две последовательные стадии:

1. Перевод в раствор водорастворимых солей путем увлажнения навески породы до 20–40 % и отмывку солевой составляющей последовательными порциями 70 % этилового спирта

---

[1] Определение разработано на кафедре геохимии геологического факультета МГУ.

до отрицательной качественной реакции в экстрактах на хлор и сульфат-ион.

2. Последующее вытеснение обменных катионов 0,1 н раствором NH_4Cl в 70 % спирте при pH = 7 (реактивом Пфеффера).

Проведение определения

Навеску породы 5 г, пропущенной через сито с отверстиями 0,5 мм, помещают в центрифужную пробирку на 50–100 мл, увлажняют дистиллированной водой до 20–40 % (весовых), закрывают и оставляют на ночь. Степень увлажнения зависит от механического состава образца: для песков и супесей – 20 % или 1 мл воды; для легких и средних суглинков – 30 % или 1,5 мл воды; для тяжелых суглинков и глин – 40 % или 2 мл воды. Затем водорастворимые соли отмывают 70 % этанолом. Для этого в пробирку вносят по 10–15 мл спирта, содержимое перемешивают стеклянной палочкой и суспензию сразу центрифугируют в течение 10 мин при 2 тыс. об/мин. Такой прием повторяют несколько раз до отрицательной реакции на Cl^- и SO_4^{2-}.

После удаления водорастворимой составляющей породы производят вытеснение обменных катионов реактивом Пфеффера.

В центрифужные пробирки с породой вносят по 25 мл реактива Пфеффера, содержимое перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 30 мин. Затем суспензию центрифугируют в течение 5 мин при 2 тыс. об/мин. Надосадочную жидкость сливают в фарфоровые чашки и выпаривают на водяной бане. Такую операцию проводят три раза. Надосадочную жидкость переносят в те же чашки и выпаривают. Осадок в чашках прокаливают в муфеле при 350–400 (или на газовой горелке) до исчезновения белых паров хлористого аммония. Прокаленный осадок растворяют 2–3 каплями концентрированной HCl и горячей водой. Растворение проводят в два этапа:

1. Сначала добавляют в чашку 2–3 капли концентрированной HCl и приблизительно 10 мл горячей дистиллированной воды и, полученным раствором смачивают весь прокаленный осадок.

2. Затем добавляют еще 20–30 мл горячей дистиллированной воды. Получившийся раствор фильтруют в колбы на 250 мл, охлаждают, доводят до метки. В фильтрате определяют Ca, Mg, Na, K. При определении Ca и Mg, трилонометрически рекомендуется применять 0,01 н раствор трилона Б.

Обработка результатов

Для расчета концентрации обменных ионов проводят следующие операции:

в составе водной вытяжки определяют количество катионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}),

из содержания катионов, определенных в составе хлораммонийной вытяжки, вычитают количество тех же катионов, перешедших в водную вытяжку,

разница между содержанием катионов в составе хлораммонийной и водной вытяжек, выраженная в мг-экв/100 г осадка (породы), – это содержание поглощенных катионов,

сумма поглощенных катионов, в мг-экв/100 г осадка, называется емкостью поглощения (обмена) породы.

Все расчеты проводятся на сухую породу, поэтому необходимо в каждом образце проводить определение влажности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ИК – СПЕКТРОМЕТРИИ

Диапазон определяемых концентраций нефтепродуктов от 50 до 10 000 мг/кг. Методика применяется для оценки степени загрязнения почв, пород, твердых отложений *нелетучими нефтепродуктами.*

Реактивы. Алюминия оксид, ч.д.а. Углерод четыреххлористый, ч.д.а.

Проверку чистоты CCl_4 проводят на ИК-анализаторе, выставив нулевое показание по пустой кювете. Затем заливают в кювету CCl_4. Если показание превышает 10 мг/дм^3, то его очищают перегонкой или пропускают через генератор.

Приготовление градуировочных растворов. Градуировочные растворы готовят из ГСО, а также на основе трехкомпонентной смеси (ТКС) или на основе масла турбинного. Исходный раствор готовится с концентрацией 1000 мг/дм^3: навеска 1,000 г нефтепродукта разбавляется до 1 дм^3 CCl_4.

Раствор 100 мг/дм^3 для градуировки анализатора готовится разбавлением исходного раствора четыреххлористым углеродом.

Подготовка проб к анализу. Образцы породы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, измельчают до 0,5 мм. Для анализа отбирают две параллельные навески.

Диапазоны содержания НП, мг/кг	Ниже 50	500–2000	Свыше 2000
Масса навески, г	5	1	0,5

Подготовка хроматографических колонок. В нижнюю часть вымытой и высушенной колонки помещают кусочек хлопковой ваты, в колонку вносят 5 г прокаленного при 600 °С оксида алюминия и промывают колонку CCl_4. Сорбент в колонке используют один раз.

Выполнение измерений

Навеску 0,50–5,0 г исследуемой пробы (в зависимости от содержания нефтепродуктов) помещают в колбу вместимостью 100 см^3 с притертой стеклянной пробкой. Пробу почвы в колбе заливают 20 см^3 CCl_4 и интенсивно встряхивают в аппарате для встряхивания проб в течение 1 ч.

Полученный экстракт фильтруют через фильтр Шотта (пористость 100) в бюкс и закрывают притертой крышкой. Экстракцию с последующим фильтрованием повторяют 2 раза с новыми порциями CCl_4 по 15 см^3 в каждой. Экстракты объединяют в мерную колбу на 50 см^3 и доводят объем до метки CCl_4.

После этого на приборе ориентировочно оценивают содержание нефтепродуктов. Показания прибора не должны быть более 90 мг/дм^3. В случае превышения показания пипеткой отбирают аликвоту экстракта объемом 5 см^3, помещают ее в мерную колбу на 25 см^3 и доливают до метки CCl_4. Если показания прибора снова превышают 90 мг/дм^3, процедуру разбавления повторяют. Разбавленный экстракт (в объеме 25 см^3) пропускают через промытую CCl_4 хроматографическую колонку, отбрасывая первые 5 см^3 элюата. Элюат заливают в кювету и устанавливают в прибор. Фиксируют показания прибора a, соответствующее содержанию нефтепродуктов в элюате (в мг/дм^3).

Обработка результатов измерений

Содержание нефтепродуктов в почве (в мг/кг) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot b \cdot 50}{m},$$

где a – показание прибора, мг/дм^3; b – разведение экстракта, раз; m – величина навески, г.

12.2. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Водная вытяжка характеризует количество и состав водорастворимых солей в осадке. Анализ содержания макро- и микрокомпонентов проводят, используя методики, применяемые при анализе воды.

Растворимость солей в воде, г/1 дм³ воды, при 20 °С (в %)

Кальцит $CaCO_3$	0,01 (0,001)
Гипс $CaSO_4 \cdot H_2O$	2,0 (0,2)
Галит NaCl	340 (26,4)
Сильвин KCl	340 (25,5)
Бишофит $MgCl \cdot 6H_2O$	545 (35,5)

Реактивы. Используют дистиллированную воду и реактивы, применяемые при определении компонентного состава воды.

Проведение анализа

5–50 г влажного осадка помещают в термостойкий стакан, заливают 100–150 см³ горячей дистиллированной водой и выдерживают при температуре 70÷80 °С в течение часа при частом помешивании и при периодическом доливании воды до первоначального уровня. Если осадок состоит, в основном, из легкорастворимой соли, то нет необходимости в длительном нагревании.

Раствор фильтруют через обеззоленный фильтр (белая лента), предварительно просушенный при температуре 105±5 °С до постоянного веса и взвешенный в мерную колбу вместимостью 250–500 см³. Нерастворимый остаток полностью переносят на фильтр. Если фильтрат мутный, фильтруют еще раз через тот же фильтр. Фильтр с осадком промывают горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ион (реакция с $AgNO_3$) и SO_4^{2-} (реакция с $BaCl_2$), промывают хлороформом до отсутствия желтых ореолов, доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при 105±5 °С.

После охлаждения фильтрата до 20 °С объем его доводят до метки, перемешивают и затем берут калибровочными пипетками аликвотные части для определения отдельных компонентов. В фильтрате определяют K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, NH_4^+, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, J^-, Br^- и пр. (в зависимости от поставленной задачи).

Фильтр с промытым нерастворимым остатком высушивают при 105±5 °С до постоянного веса. Высушивать фильтр удобно в предварительно взвешенном бюксе, в который его помещают в сложенном виде.

Обработка результатов

Содержание нерастворимого в воде осадка B (в %) рассчитывают по формуле

$$B = (b_1 - b_2) \cdot 100 / m,$$

где b_1 – масса фильтра с осадком, г; b_2 – масса фильтра доведенная до постоянного веса, г; m – масса осадка, взятого для анализа в пересчете на сухое вещество, г.

Содержание каждого компонента в объеме водной вытяжки рассчитывают по формулам, приведенным в методиках:

$$a = b \cdot \text{н} \cdot K \cdot Э \cdot V / (1000 \cdot V_1),$$

где b – объем раствора титранта, пошедшего на титрование, см^3; н – нормальность титранта; K – поправочный коэффициент нормальности титранта; $Э$ – эквивалентная масса определяемого компонента, мг; V – общий объем водной вытяжки, см^3; V_1 – объем водной вытяжки, взятый для титрования, см^3.

Содержание каждого компонента в осадке X (в %) пересчитывается с учетом влажности на сухое вещество по формуле

$$X = a \cdot 100 / m,$$

где a – массовая доля компонента в пробе, г; m – масса осадка в пересчете на сухое вещество, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ

Определение содержания хлоридного иона всеми принятыми химическими методами фактически является определением суммарного содержания галогенов ($Cl^- + Br^- + J^-$). Существенное преобладание хлоридного иона позволяет проводить пересчет на содержание хлоридов, пренебрегая погрешностью на содержание йодидов и бромидов. Определение принято проводить методом аргентометрического (метод Мора) или меркурометрического титрования.

Проведение анализа

К аликвотной части водной вытяжки объемом прибавляют несколько капель индикатора 10 % раствора K_2CrO_4 и титруют

при энергичном перемешивании 0,1 н раствором $AgNO_3$ до появления неисчезающего розового окрашивания.

Обработка результатов

Расчет содержания хлор-иона X_{Cl^-} (в вес. %) производится по формуле

$$X_{Cl^-} = \frac{a \cdot T \cdot K \cdot V_1 \cdot 100}{V \cdot m},$$

где a – объем раствора $AgNO_3$, израсходованного на титрование, $см^3$; T – титр раствора $AgNO_3$, выраженный в Cl^-, $г/см^3$; K – поправка на титр; V_1 – объем мерной колбы, $см^3$; V – объем пипетки, $см^3$; m – навеска, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТОВ

В большинстве случаев карбонаты в осадках представлены углекислым кальцием и магнием и при приготовлении водной вытяжки остаются в нерастворимом остатке водной вытяжки. Если в водной вытяжке обнаружено присутствие карбонат-бикарбонатных ионов, то при расчете солевого состава их следует связать ионом натрия, так как карбонаты натрия легко растворимы в воде.

Проведение анализа

На определение берут в коническую колбу 50–100 $см^3$, прибавляют 1%-ный раствор фенолфталеина и осторожно, по каплям, титруют 0,1 н или 0,05 н раствором HCl до обесцвечивания. Имеющийся в растворе карбонатный ион переходит при этом в гидрокарбонатный. Отмечают объем израсходованной кислоты. Далее к тому же раствору прибавляют 2–3 капли 0,1 % раствора индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1 н раствором HCl до перехода желтой окраски в слабо-розовую (оранжевую).

Обработка результатов

Расчет содержания карбонатного и гидрокарбонатного ионов в весовых процентах ($X_{CO_3^{2-}}$ и $X_{HCO_3^-}$) производится по следующим формулам:

$$X_{CO_3^{2-}} = \frac{2a \cdot T_1 \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V};$$

$$X_{HCO_3^-} = \frac{(b - a) \cdot T_2 \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – объем 0,1 н или 0,05 н раствора HCl, израсходованного на титрование с фенолфталеином, см^3; b – объем 0,1 н или 0,05 н раствора HCl, израсходованного на титрование с метиловым оранжевым, см^3; T_1 – титр раствора HCl, выраженный в CO_3^{2-}, г/см^3; T_2 – титр раствора HCl, выраженный в HCO_3^-, г/см^3; V_1 – объем мерной колбы, см^3; m – навеска рассола, г; V – объем водной вытяжки, см^3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ

Количественное содержание SO_4^{2-} при любых его концентрациях в водной вытяжке производится обычно весовым методом.

Проведение анализа

После титрования карбонатов и гидрокарбонатов в раствор добавляют 1 мл HCl (1:1) до сильнокислой реакции и нагревают до кипения. Одновременно в другой стакан помещают 10–15 см^3 10%-ного раствора хлористого бария ($BaCl_2$) и также нагревают до кипения. Горячий раствор $BaCl_2$ вливают струйкой в горячий анализируемый раствор, перемешивают и выдерживают на водяной бане 1–2 ч. Проверяют на полноту осаждения сульфатов и затем фильтруют через плотный фильтр, предварительно обваренный кипятком. Промывают горячей водой до отсутствия в промывных водах реакции на хлоридный ион. Фильтр высушивают, затем озоляют в предварительно взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают осадок до постоянного веса при 500–600 °С.

Параллельно с определением содержания SO_4^{2-} ставят глухой опыт с дистиллированной водой. В воду вносят все реактивы в том же количестве, как и в анализируемый раствор.

Обработка результатов

Содержание SO_4^{2-} (в вес. %) рассчитывают по формуле

$$X_{SO_4^{2-}} = \frac{(a - b) \cdot 0,4114 \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – вес осадка $BaSO_4$; b – вес осадка в глухом опыте, г;

0,4114 – коэффициент пересчитанный с $BaSO_4$ на SO_4^{2-}; V_1 – объем мерной колбы, см^3; m – навеска, г; V – объем пипетки, см^3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Проведение анализа

Для определения содержания кальция в водной вытяжке 50 см^3 исследуемого раствора помещают в коническую колбу, добавляют 2 см^3 10%-ного раствора едкого калия, до pH = = 10 ÷ 12 единиц, прибавляют в качестве индикатора 0,2–0,3 г сухой смеси мурексида с K_2SO_4 и титруют 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски из малиновой в фиолетовую. Изменение окраски происходит постепенно, титровать лучше на белом фоне в присутствии “свидетеля” – заведомо перетитрованной пробы, фиолетовый цвет, которой не вызывает сомнений.

Обработка результатов

Содержание иона кальция $X_{Ca^{2+}}$ (в вес. %) рассчитывают по формуле

$$X_{Ca^{2+}} = \frac{a \cdot T \cdot K \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование; T – титр раствора трилона, выраженный в Ca^{2+}, г/см^3; K – поправка на титр; V_1 – объем мерной колбы; m – навеска, г; V – объем пипетки, см^3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

Проведение анализа

Для определения содержания магния в присутствии кальция в две конические колбы отбирают равные аликвотные части водной вытяжки (по 50 см^3). В одной колбе оттитровывают ион кальция (как это показано ранее), во второй – определяют сумму ионов кальция и магния. Для этого в колбу с отобранной пробой приливают 5 см^3 аммиачного буферного раствора для создания устойчивого pH = 10 ÷ 12 единиц. Добавляют на кончике шпателя сухой хромоген-черный, предварительно растер-

тый с NaCl. Далее титруют 0,05 н раствором трилона Б при сильном перемешивании. В эквивалентной точке окраска индикатора становится ярко-голубой.

Обработка анализа

Содержание иона магния $X_{Mg^{2+}}$ (в вес. %) рассчитывают по формуле

$$X_{Mg^{2+}} = \frac{(a - b) \cdot T \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование суммы $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$, см^3; b – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование Ca^{2+}, см^3; T – титр раствора трилона Б, выраженный в Mg^{2+}, г/см^3; V_1 – объем мерной колбы, см^3; m – навеска, г; V – объем пипетки, см^3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ

Определение выполняют методом фотометрии пламени или атомно-абсорбционной спектроскопии.

Расчет проводится по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100 \cdot V}{m},$$

где a – показания прибора; V – объем водной вытяжки, приготовленной из навески соли; m – навеска соли.

При анализе водной вытяжки допустимо также определять натрий по разности между суммой анионов и катионов (Na^+ = = $(Cl^- + SO_4^{2+} + HCO_3) - (Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+)$, выраженной в мг-экв/100 г осадка.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА

Определение сухого остатка водной вытяжки производится для контроля правильности полученных анализом данных (суммы растворенных солей) и для определения общего содержания гигроскопической и кристаллизационной воды, перешедшей в раствор в результате растворения при приготовлении водной вытяжки.

При правильно выполненном анализе сумма найденных ионов должна быть близка к величине сухого остатка, выражен-

ного в процентах к навеске пробы осадка. Определение сухого остатка производится из аликвотной части водной вытяжки по следующей методике.

Выполнение анализа

Определение сухого осадка производят выпариванием солевого раствора с добавкой избытка карбоната натрия (допустимо использовать фторид натрия). Эти реагенты связывают ионы магния и кальция в малорастворимые устойчивые при температуре высушивания безводные средние соли.

В фарфоровую чашку насыпают химически чистую безводную соду в тройном количестве к ожидаемому весу сухого остатка и сушат в сушильном шкафу при температуре 160 °С до постоянного веса. Во взвешенную чашку с содой осторожно вводят несколько кубиков дистиллированной воды, чтобы смочить соду. Затем вливают отмеренную часть водной вытяжки, не более 25 см^3. Чашку помещают на водяную баню и раствор упаривают досуха. Сухой остаток осторожно растирают и высушивают в вытяжном шкафу при 160–180 °С до постоянного веса.

Полученные осадки гигроскопичны, поэтому охлаждать их надо в эксикаторе, а взвешивание производить, по возможности, быстро.

Обработка анализа

По разности между 100 % и суммой сухого остатка $X_{СО}$ и нерастворимого остатка $X_{НО}$ находят содержание воды X_{H_2O}, выраженных в процентах:

$$X_{H_2O} = 100 - (X_{СО} + X_{НО}).$$

12.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА СОЛЯНОКИСЛОЙ ВЫТЯЖКИ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СОЛЯНОКИСЛОЙ ВЫТЯЖКИ

Приготовление солянокислой вытяжки производится в 2-х случаях.

1) Когда анализируемый осадок (порода), наряду с легкорастворимыми, содержит в больших количествах малорастворимые или практически нерастворимые в воде компоненты, кото-

рые при приготовлении водной вытяжки остаются в нерастворимом остатке (карбонаты щелочно-земельных металлов, сульфаты и др.). Для количественного определения этих компонентов проводят определение солянокислой вытяжки из нерастворимого в воде остатка.

2) Когда содержание легкорастворимых солей в анализируемой соли мало, главная масса ее состоит из малорастворимых или нерастворимых в воде солей. В этих случаях приготовляют солянокислую вытяжку непосредственно из навески пробы, минуя водную вытяжку.

Солянокислая вытяжка предназначена для целевого переведения в раствор всех растворимых в соляной кислоте металлов, причем с таким расчетом, чтобы в наименьшей степени подвергнуть разложению (переходу в раствор) силикатную часть породы. Поэтому для получения солянокислой вытяжки рекомендуется применять разбавленную соляную кислоту (5%-ный раствор HCl) при нагревании, не достигая кипения раствора.

Следует иметь в виду некоторую условность результатов анализа солянокислой вытяжки.

Во-первых, силикатные минералы иногда могут быть частично затронуты растворением, причем оно может быть неконгруентным: тогда катионы перейдут в раствор, а кремниевая кислота той части силиката, которая подвергалась разложению, останется в нерастворимом в кислоте остатке в виде геля; во-вторых, могут иметь место явления катионного обмена – водород кислоты способен замещать натрий, калий, магний и кальций глинистой части осадка (если она присутствует). Поэтому в солянокислой вытяжке нередко оказывается больше Ca^{2+} и Mg^{2+}, чем может быть связано найденным анализом количеством SO_4^{2+}, а также определенным из отдельной навески количеством карбонатного иона. В таких случаях приходится относить избыток Ca^{2+} и Mg^{2+} к силикатной части породы.

Реактивы. Кислота соляная (HCl) – 5–10 %. 120–240 см^3 концентрированной кислоты доводят до объема 1 дм^3. Вода дистиллированная. При анализе компонентного состава используют реактивы, применяемые при анализе воды.

Проведение анализа

Навеску оставшегося после водной вытяжки осадка обрабатывают 100 см^3 5–10 % раствором соляной кислоты в течение 1–1,5 ч при нагревании на водяной бане до 70–80 °С, постоян-

но перемешивая (не доводя до кипения). Затем фильтруют в мерную колбу через предварительно доведенный до постоянного веса фильтр (белая лента).

Нерастворившуюся в соляной кислоте часть, оставшуюся на фильтре, промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой. (Проба на присутствие железа: к отобранной в пробирку промывной жидкости, добавляют несколько кристаллов сухого роданистого аммония. В присутствии ионов железа раствор приобретает розовое окрашивание). Промывают до отрицательной реакции на железо слабым раствором соляной кислоты. Затем продолжают промывать осадок горячей водой до отрицательной реакции на хлор (проба с $AgNO_3$).

Если солянокислая вытяжка сильно окрашена, значит в ней присутствуют в большом количестве полуторные окислы.

Обработка результатов

По разности в массах фильтра с осадком и пустого вычисляют содержание нерастворимого в HCl остатка (в %)

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot m_4 \cdot 100}{m_3 \cdot m},$$

где m – масса исходного осадка с учетом влажности, г; m_1 – масса фильтра, г; m_2 – масса фильтра с нерастворимым в HCl остатком, г; m_3 – масса осадка, нерастворимого в воде, взятая для получения солянокислой вытяжки, г; m_4 – общая масса нерастворимого в воде остатка, г.

АНАЛИЗ СОЛЯНОКИСЛОЙ ВЫТЯЖКИ

Объем фильтрата в колбе с солянокислой вытяжкой приводят к фиксированному объему (доводят до метки) и определяют в нем двух- и трехвалентное железо, щелочно-земельные металлы (обычно – кальций и магний при необходимости – стронций и барий), сульфаты, в зависимости от специфики работ – тяжелые металлы и другие составляющие, используя для работы те же методики, что и при определении состава водной вытяжки.

При определении кальция и магния методом трилонометрического титрования необходимый для анализа объем жидкости доводят до нейтральной реакции буферным раствором, используя универсальную индикаторную бумагу. Затем проводят анализ.

Обработка результатов

Массовую долю компонента (в г) в общем объеме фильтрата рассчитывают по формуле

$$a = \frac{b \cdot н \cdot K \cdot Э \cdot V}{V_1},$$

где b – объем раствора титранта, пошедшего на титрование аликвоты, см^3; н – нормальность титранта; K – поправочный коэффициент нормальности титранта; $Э$ – эквивалентная масса определяемого компонента; V – общий объем солянокислой вытяжки, см^3; V_1 – объем аликвоты, см^3.

Содержание компонента в пересчете на сухое вещество исходного осадка (в %) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot m_4 \cdot 100}{m_3 \cdot m},$$

где a – массовая концентрация компонента, г/пробе; m – масса исходного остатка, пересчитанная на сухое вещество, г; m_3 – масса нерастворимого в воде остатка, взятая для получения солянокислой вытяжки, г; m_4 – общая масса нерастворимого в воде остатка, г.

В варианте, когда весь нерастворимый в воде остаток обрабатывают соляной кислотой, содержание X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100}{m}.$$

Пример. В солянокислой вытяжке проведено определение массовой концентрации железа. Масса исходного осадка, пересчитанная на сухое вещество m = 9,3 г; общая масса нерастворимого в воде остатка m_4 = 5,3 г; масса нерастворимого в воде остатка, взятая для получения солянокислой вытяжки m_3 = = 2,0 г; массовая концентрация железа (Fe^{3+} + Fe^{2+}) a = = 0,03 г/в пробе. Содержание железа в пересчете на сухое вещество навески

$$X = \frac{0{,}03 \cdot 5{,}3 \cdot 100}{2 \cdot 9{,}3} = 0{,}85\ \%.$$

В связи с тем, что двухвалентное железо, присутствующее в осадке, в процессе получения водной вытяжки, сушки и т.д. окисляется до трехвалентного, определение железа рекомендуется проводить непосредственно из исходного осадка. 1–5 г влажного осадка помещают в стакан, добавляют 2–3 см^3 кон-

центрированной соляной кислоты, нагревают, разбавляют водой, фильтруют в мерную колбу (V – 100, 200 см^3), доводят до метки. Далее поступают как в проведении анализа.

Обработка результатов

Массовую концентрацию железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) в пересчете на сухое вещество осадка рассчитывают по формуле (в %)

$$X = \frac{a \cdot M \cdot V \cdot K \cdot Э \cdot 100}{1000 \cdot mV_1},$$

где a – объем трилона Б, пошедшего на титрование, см^3; M – молярность трилона Б; $Э$ – эквивалентная масса железа; V – общий объем солянокислотной вытяжки, см^3; m – масса навески осадка с учетом влажности, г; V_1 – объем пипетки, см^3.

СУММАРНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Реактивы. Азотная кислота, концентрированная.
Аммиак 10%-ный.
Индикатор метиловый красный.

Проведение анализа

Из подготовленной солянокислой вытяжки отбирают в термостойкий стакан 25 см^3 приготовленного раствора, добавляют 1 см^3 концентрированной азотной кислоты HNO_3 для перевода закисного железа в окисное. Пробу выдерживают на водяной бане, или горячей плите 1–1,5 ч (не кипятить!), затем охлаждают. Большую часть кислоты в растворе нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака; получившийся слабокислый раствор нагревают до кипения. Затем вновь осторожно добавляют раствор аммиака до изменения окраски индикатора метилового красного (или до легкого неисчезающего запаха аммиака).

Выделившемуся осадку гидроокисей дают отстояться в теплом месте в течение нескольких минут и горячий раствор фильтруют через беззольный фильтр (белая лента) методом декантации.

Осадок 3–4 раза промывают горячим раствором 2 % NH_4OH, постепенно нанося на фильтр. Далее на фильтре несколько раз промывают горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора (проба с $AgNO_3$).

Фильтр с осадком, содержащим полуторные окислы, подсушивают, озоляют и прокаливают до постоянного веса. Если осадок содержит много алюминия, то прокаливание производят при возможно более высокой температуре, около 1000 °С; если осадок представляет в основном окись железа, тогда при 800 °С.

Обработка результатов

Суммарное содержание полуторных окислов $X_{R_2O_3}$ (в вес. %) вычисляют по формуле

$$X_{R_2O_3} = \frac{a \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a — вес прокаленного осадка, г; V_1 — объем мерной колбы, см^3; m — навеска пробы, г; V — объем солянокислой вытяжки, взятой на определение, см^3.

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Fe_2O_3 И Al_2O_3

Проведение анализа

Если представляет интерес раздельное определение окисей алюминия и железа, то прокаленный и взвешенный осадок полуторных окислов сплавляют в фарфоровом тигле с пиросульфатом калия. Сплав растворяют в дистиллированной воде, подкисленной серной кислотой. В полученном растворе восстанавливают железо тем или иным методом и оттитровывают его раствором марганцевокислого калия ($KMnO_4$). Результат представляют в форме Fe_2O_3.

Содержание окиси железа $X_{Fe_2O_3}$ (в вес. %) вычисляют по формуле

$$X_{Fe_2O_3} = \frac{a \cdot T \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a — объем титрованного раствора $KMnO_4$, см^3; T — титр раствора $KMnO_4$, выдержанный в Fe_2O_3, г/см^3; V_1 — объем мерной колбы, см^3; m — навеска пробы, г; V — объем солянокислой вытяжки, взятой на определение, см^3.

Содержание Al_2O_3 определяют по разности между процентными содержаниями суммы полуторных окислов и Fe_2O_3.

Трилон Б образует с Fe^{3+} прочное внутрикомплексное соединение при pH = 1 ÷ 3. В этой области pH ионы двухвалентного железа, кальция, магния, марганца, алюминия и т.д. с трилоном не реагируют.

В качестве индикатора при определении содержания трехвалентного железа употребляется роданистый калий или сульфосалициловая кислота, последняя дает более четкий переход окраски титруемого раствора в эквивалентной точке.

Чтобы определить содержание Fe^{2+}, присутствующего в пробе вместе с Fe^{3+}, его после определения Fe^{3+}, окисляют в трехвалентное.

Проведение анализа

Отбирают пипеткой 10–25 см^3 солянокислой вытяжки в коническую колбу на 250 см^3. Раствор нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака до изменения цвета и до начала выделения в осадок гидратов окисей, которые растворяют несколькими каплями разбавленной (1:10) соляной кислоты. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 100 см^3, затем опускают в него полоску индикаторной бумаги “конго” и прибавляют по каплям разбавленную HCl до изменения цвета индикаторной бумаги.

Раствор нагревают до 60–70 °С, прибавляют 3 капли 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, титруют при хорошем перемешивании 0,05 н раствором трилона Б до перехода фиолетово-красного цвета испытуемого раствора в желтый или почти до обесцвечивания (при малом содержании железа).

Определение содержания Fe^{2+} выполняют в том же растворе, в котором определяли трехвалентное Fe.

Колбу с раствором вновь нагревают до 60–70 °С, прибавляют около 0,1 г пиросульфата аммония или натрия для окисления Fe^{2+}. Если в растворе имелось Fe^{2+}, то он вновь окрашивается в фиолетовый цвет.

Тогда производят второе титрование так же как указано выше.

Обработка результатов

Содержание окиси железа $X_{Fe_2O_3}$ (в вес. %) вычисляют по формуле

$$X_{Fe_2O_3} = \frac{a \cdot T \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – объем раствора трилона Б, израсходованного на первое титрование, см^3; T – титр раствора трилона Б, выраженный в Fe_2O_3, г/см^3; V_1 – объем мерной колбы, см^3; m – навеска, г; V – объем пипетки, см^3.

Содержание закиси железа X_{FeO} (в вес. %) вычисляют по формуле

$$X_{FeO} = \frac{(b - a)T \cdot 0{,}8998 \cdot V_1 \cdot 100}{V \cdot m},$$

где b – общий объем раствора трилона Б, израсходованного на два титрования, см^3; 0,8998 – коэффициент пересчета с Fe_2O_3 на FeO. Остальные обозначения те же, что и в предыдущей формуле.

Произведение $T_{Fe_2O_3} \cdot 0{,}8998$ является титром раствора трилона Б, выраженным в FeO.

АНАЛИЗ НЕРАСТВОРИМОГО В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ОСТАТКА

Если нерастворимая часть невелика и не имеет специального интереса, то ее высушивают и взвешивают. Содержание выражают в процентах к весу навески пробы и представляют под названием нерастворимого остатка.

Нерастворимый в соляной кислоте остаток обычно состоит из силикатов, кварца, сульфидных минералов. Анализ его производят обычными методами силикатного анализа (подробное описание метода можно найти в руководствах по анализу силикатов).

Иногда в солях встречаются нерастворимые в кислоте сульфидные минералы (чаще пирит), которые при приготовлении солянокислой вытяжки остаются в нерастворимом остатке.

В специальных случаях химика интересует состав осадка нерастворимого в соляной кислоте. Анализ компонентного состава нерастворимого осадка после приготовления солянокислой вытяжки производится химическими методами, принятыми при проведении силикатного анализа, спектральным или атомно-абсорбционным методами, а минералогический состав определяют методами рентгено-фазового, термометрического анализов или визуально под микроскопом.

ПЕРЕСЧЕТ ИОННОГО СОСТАВА ВОДНОЙ И СОЛЯНОКИСЛОЙ ВЫТЯЖЕК ИЗ ОСАДКОВ В СОЛЕВУЮ ФОРМУ

Валовой анализ осадков дает содержание отдельных ионов независимо от того, в виде какого соединения эти ионы входят в состав осадка. Выявление соединений, в форме которых эти ионы находятся в осадке, и определение их количественных соотношений представляют самостоятельную задачу.

Для решения этой задачи в основу расчета берут данные валового анализа. Содержание в осадке тех или других минералов вычисляют с помощью расчетных коэффициентов, отражающих эквивалентные веса элементов или соединений.

Зная качественный состав осадков с грубой количественной оценкой, можно в большинстве случаев вычислить содержание в породе отдельных минералов по данным валового анализа.

Если главную массу осадка составляют легкорастворимые соли, а малорастворимые присутствуют лишь в небольших количествах, можно ограничиться анализом состава водной вытяжки и провести пересчет данных анализа ионного состава водной вытяжки в солевую форму.

Пересчет данных анализа водной вытяжки в солевую форму

Пересчет данных ионного анализа в соли выполняется в определенном порядке, отражающем, в известной мере, последовательность выделения солей при концентрировании минерализованной воды.

Расчет солевого состава породы по данным химического анализа водной вытяжки начинают с вычисления содержания сульфата кальция. Это обусловлено тем обстоятельством, что при приготовлении водной вытяжки карбонаты кальция и магния практически полностью остаются в нерастворимом в воде остатке.

Проводят пересчет данных анализа, выраженных в г- % ионов в мг-экв- % форму.

В зависимости от соотношения содержания ионов кальция и сульфатов имеют место четыре основных схемы пересчета.

Рассмотрим каждую схему в отдельности.

Схема 1. Содержание иона кальция в водной вытяжке эквивалентно содержанию сульфат-иона ($Э_{Ca^{2+}} = Э_{SO_4^{2-}}$).

Порядок связывания ионов в соли (в мг-экв- %) следующий:



1) $Ca^{2+} = SO_4^{2-} = CaSO_4$;

2) $Mg^{2+} = Cl^-_{(Mg)} = MgCl_2$;

3) $K^+ = Cl^-_{(K)} = KCl$,

4) $Cl^- - [Cl^-_{(Mg)} + Cl^-_{(K)}] = Cl^-_{(Na)}$;

5) $Cl^-_{(Na)} = Na^+ = NaCl$.

Схема 2. Содержание иона кальция больше, чем, содержание сульфат-иона ($Э_{Ca^{2+}} > Э_{SO_4^{2-}}$).

1) $SO_4^{2+} = Ca^{2+}_{(SO_4)} = CaSO_4$;

2) $Ca^{2+} - Ca^{2+}_{(SO_4)} = Ca^{2+}_{(Cl)}$;

3) $Ca^{2+}_{(Cl)} = Cl^-_{(Ca)} = CaCl_2$;

4) $Mg^{2+} = Cl^-_{(Mg)} = MgCl_2$;

5) $Cl^-_{(K)} = KCl$;

6) $Cl^-_{(Na)} = Cl^- - [Cl^-_{(Ca)} + Cl^-_{(Mg)} + Cl^-_{(K)}]$;

7) $Cl^-_{(Na)} = Na^+ = NaCl$.

Схема 3. Содержание суммы ионов кальция и магния меньше, чем, содержание сульфат-иона ($Э_{Ca^{2+}} + Э_{Mg^{2+}} > Э_{SO_4^{2-}}$).

1) $Ca^{2+} = SO^{2-}_{4(Ca)} = CaSO_4$;

3) $SO_4^{2-} - SO^{2-}_{4(Ca)} = SO^{2-}_{4(Mg)}$;

4) $SO^{2-}_{4(Mg)} = Mg^{2+}_{(SO_4)} = MgSO_4$;

6) $(Mg^{2+} - Mg^{2+}_{(SO_4)}) = Mg^{2+}_{(Cl)}$;

7) $Mg^{2+}_{(Cl)} = Cl^-_{(Mg)} = MgCl_2$;

8) $K^+ + Cl^-_{(K)} = KCl$;

9) $Cl^- - [Cl^-_{(Mg)} + Cl^-_{(K)}] = Cl^-_{(Na)}$;

10) $Cl^-_{(Na)} = Na^+ = NaCl$.

Схема 4. Содержание суммы ионов кальция и магния меньше, чем, содержание сульфат-иона ($Э_{Ca^{2+}} + Э_{Mg^{2+}} < Э_{SO_4^{2-}}$).

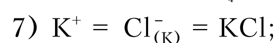
1) $Ca^{2+} = SO^{2-}_{4(Ca)} = CaSO_4$;

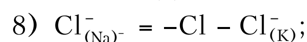
3) $SO_4^{2-} - SO^{2-}_{4(Ca)} = SO^{2-}_{4(Mg)}$;

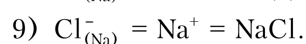
4) $SO^{2-}_{4(Mg)} = Mg^{2+}_{(SO_4)} = MgSO_4$;

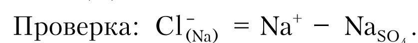
5) $SO^{2}_{4(Na)} = SO_4^2 - (SO^{2-}_{4(Ca)} + SO^{2-}_{4(Mg)})$;


6) $SO^{2}_{4(Na)} = Na_{SO_4} = Na_2SO_4$;


7) $K^{+} = Cl^{-}_{(K)} = KCl$;


8) $Cl^{-}_{(Na)^{-}} = -Cl - Cl^{-}_{(K)}$;


9) $Cl^{-}_{(Na)} = Na^{+} = NaCl$.


Проверка: $Cl^{-}_{(Na)} = Na^{+} - Na_{SO_4}$.

В случае, если в составе водной вытяжки найдены карбонатно-бикарбонатные ионы, их связывают с ионом натрия.

Пересчет данных анализа солянокислой вытяжки в солевую форму

Как и в предыдущем случае, расчет солевого состава целесообразно вести исходя из результатов анализа, выраженных в мг-экв- % форме.

По предложенной схеме в составе солянокислой вытяжки определяют Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Fe^{2+}, Fe^{3+}.

Исходя из этих соображений, возможно рассчитать количество $CaSO_4$, $MgSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$. Содержание бикарбонатов определяют из отдельной навески, или расчетным путем, считая, что разницу между катионами кальция, магния, железа и анионом сульфата из солянокислой вытяжки можно отнести к карбонатам щелочно-земельных металлов.

В случае, если анализировали водную и солянокислую вытяжку, рассчитанные соли суммируют и пересчитывают в форму мг- %.

Выше уже упоминалось о некоторой условности расчета состава солянокислой вытяжки, в том числе состава солей.